

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-302391

(43) 公開日 平成11年(1999)11月2日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 J 3/24

C 0 8 J 3/24

Z

B 0 1 J 20/26

B 0 1 J 20/26

D

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平11-36408

(22) 出願日 平成11年(1999)2月15日

(31) 優先権主張番号 特願平10-36197

(32) 優先日 平10(1998)2月18日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 石▲崎▼ 邦彦

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(72) 発明者 神頭 照幸

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(72) 発明者 阪本 繁

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(74) 代理人 弁理士 松本 武彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吸水性樹脂の表面架橋方法

(57) 【要約】

【課題】 吸収速度が速く且つ加圧下吸収倍率に優れた吸水剤（特定物性値以上の吸水性樹脂）を得るための、吸水性樹脂の表面架橋方法を提供する。

【解決手段】 吸水性樹脂粉末に架橋剤を添加してその表面近傍を架橋する方法において、該粉末を粉碎しながら同時に表面架橋する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】乾燥した吸水性樹脂粉末に架橋剤を添加してその表面近傍を架橋する方法において、重量平均粒子径が $200 \sim 1000 \mu\text{m}$ の前記粉末を粉碎しながら同時に表面架橋することを特徴とする、吸水性樹脂の表面架橋方法。

【請求項 2】表面架橋時における吸水性樹脂粉末の粉碎によって、吸水性樹脂の重量平均粒子径が $1 \sim 50\%$ 減少する、請求項 1 に記載の吸水性樹脂の表面架橋方法。

【請求項 3】表面架橋時における吸水性樹脂粉末の粉碎によって、吸水性樹脂中の $150 \mu\text{m}$ 以下の微粒子の発生が 10 重量%以下である、請求項 1 または 2 のいずれかに記載の吸水性樹脂の表面架橋方法。

【請求項 4】表面架橋時における吸水性樹脂粉末の粉碎によって、吸水性樹脂の BET 比表面積が $1.05 \sim 10$ 倍に増加する、請求項 1 から 3 までのいずれかに記載の吸水性樹脂の表面架橋方法。

【請求項 5】表面架橋時における吸水性樹脂粉末の粉碎が、 20 g/cm^2 の荷重下またはボールミル存在下で行われる、請求項 1 から 4 までのいずれかに記載の吸水性樹脂の表面架橋方法。

【請求項 6】前記粉碎が粉碎指数 1000 以上で行われる、請求項 5 に記載の吸水性樹脂の表面架橋方法。

【請求項 7】表面架橋剤が多価アルコールを含む、請求項 1 から 6 までのいずれかに記載の吸水性樹脂の表面架橋方法。

【請求項 8】乾燥した吸水性樹脂粉末に架橋剤を添加して、必要により粉碎しながらその表面近傍を架橋する方法において、該粉末は重量平均粒子径 $300 \sim 600 \mu\text{m}$ であり、生理食塩水に対する吸収倍率が $35 (\text{g/g})$ 以下の低吸収能を示し、かつ、該粉末の 25 重量%以上が $600 \sim 1000 \mu\text{m}$ の粗粒であることを特徴とする、吸水性樹脂の表面架橋方法。

【請求項 9】炭素数 $3 \sim 8$ の、複数の多価アルコールにて表面近傍が架橋された、乾燥吸水性樹脂粉末。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、吸水性樹脂の表面架橋方法に関するものである。詳しく述べると、吸収速度が速く且つ加圧下吸収倍率に優れた吸水剤（特定物性値以上の吸水性樹脂）を得るための、吸水性樹脂の表面架橋方法に関するものである。また、本発明は微粉が少なく、且つ加圧下吸収倍率、加圧下通液性、耐衝撃性に優れた吸水剤とその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、自重の数十倍から数百倍の水を吸収する吸水性樹脂が開発され、生理用品や紙おむつ等の衛生材料分野をはじめとして農園芸用分野、鮮度保持等の食品分野、結露防止や保冷材等の産業分野等、吸水や保水を必要とする用途に種々の吸水性樹脂が使用されて

きている。

【0003】このような吸水性樹脂としては、例えば、デンプン-アクリルニトリルグラフト重合体の加水分解物（特公昭 49-043395 号公報）、デンプン-アクリル酸グラフト重合体の中和物（特開昭 51-125468 号公報）、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物（特開昭 52-014689 号公報）、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物（特公昭 53-015959 号公報）、またはこれらの架橋体、逆相懸濁重合によって得られた自己架橋型ポリアクリル酸ナトリウム（特開昭 53-046389 号公報）、ポリアクリル酸部分中和物架橋体（特開昭 55-084304 号公報）などが知られている。

【0004】吸水性樹脂は用いられる用途に応じて要求される性能は異なるが、衛生材料向けの吸水性樹脂に望まれる特性としては、水性液体に接した際の、高い加圧下の吸収倍率、速い吸収速度、大きい通液性等が挙げられる。しかしながら、これらの特性間の関係は、必ずしも正の相関を示さず、同時にこれらの特性を改良することは困難であった。

【0005】これら特性の中でも、吸水速度および加圧下吸収倍率の 2 つの特性は、基本的な物性として吸水性樹脂に望まれており、例えば、高吸水速度で高い加圧下吸収倍率の吸水性樹脂をコアの 60 重量%以上の高濃度で用いた衛生材料（米国特 5149335 号）、 60 g/cm^2 の荷重下で 12 g/g の高い加圧下吸収倍率を示し且つ高吸水速度の吸水性樹脂（米国特許 5712316 号、欧州特許公告 707603 号）などが提案されている。

【0006】そこで、吸水性樹脂の吸収速度を高める試みとして、例えば表面積を大きくするために、粒径を小さくしたり、造粒物にしたり／鱗片状にしたりする試みがなされている。ところが、一般に吸水性樹脂が小さな粒子径に形成される場合には、水性液体との接触により吸水性樹脂は、いわゆる“ママコ”を形成し、吸収速度がかえって低下する。また、吸水性樹脂が造粒物に形成される場合には、水性液体と接触することで造粒物自体が個々に“ママコ”の状態に変化するという現象が起き、吸収速度がかえって低下する。また、吸水性樹脂が鱗片状に形成される場合には、その吸収速度は改良されるが、ゲルブロッキングを誘発するために、吸収速度は充分でなく、さらに吸水性樹脂を鱗片状に形成することは、製造される吸水性樹脂は必然的に嵩ばり、より大きな輸送および貯蔵設備を要するために不経済である。

【0007】そこで、上記吸水性樹脂の表面積向上以外的手段として、吸水性樹脂の表面近傍の分子鎖を架橋させ、表面層の架橋密度を上げること、すなわち、表面架橋によりママコの生成を防止し吸収速度の向上を図る技術も提案されている。また、かかる表面架橋は、吸水性

10

20

30

40

50

樹脂の加圧下吸収倍率の向上に特に重要である。このような技術は、例えば特開昭 57-44627 号、特開昭 58-42602 号、特公昭 60-18690 号、特開昭 58-180233 号、特開昭 59-62665 号、特開昭 61-16903 号、米国特許 5422405 号、米国特許 5597873 号、米国特許 5409771 号、欧州特許 450923 号、欧州特許 450924 号、欧州特許 668080 号等に開示されている。さらに、吸水速度が向上した表面架橋を達成するため、吸水性樹脂の表面架橋と同時に造粒を行う方法 (WO91/17200, 特表平 6-216042 号、米国特許 5002986 号、米国特許 5122544、米国特許 5486569 号、欧州特許 695763 号) も知られている。また、表面架橋時に粒子の粒度を一定に保つ技術 (特開昭 58-42602 号の全ての実施例) も知られている。さらに、ヒドロゲルに架橋剤を加えて乾燥した後、細分化しさらに架橋する技術 (米国特許 5145906 号、米国特許 5385983 号、米国特許 5447727 号、米国特許 563316 号) も知られている。

【0008】なるほど、確かに、上記表面架橋によって、吸水性樹脂の吸水速度はある程度改善される。しかしながら、吸水性樹脂の吸水速度は、基本的には被吸収液との接触面積に大きく依存するため、よって、吸水速度の高い吸水性樹脂を得るためには、実際のところ、得られる吸水性樹脂の比表面積を大きくする必要がある。そこで、発泡させた吸水性樹脂樹脂を表面架橋する技術 (特表平 8-509521 号、特開平 5-237378 号、特開昭 63-88410 号、WO96/17884 号、米国特許 5314420 号、米国特許 5399591 号、米国特許 5451613 号、米国特許 5462972 号、欧州特許 574435 号、欧州特許 707603 号、欧州特許 744435 号) も提案されている。また、平均粒子径を細かく制御する技術も知られている。

【0009】しかしながら、発泡させたり／平均粒子径を細かくすることで、表面架橋される吸水性樹脂の比表面積を上げて吸水速度を向上させると、表面架橋される吸水性樹脂が、表面架橋に添加される架橋剤を一瞬して吸収してしまうため、表面架橋剤による均一な吸水性樹脂の表面コーティングが困難になる。よって、一般に比表面積の大きな吸水性樹脂では、その速すぎる吸収速度のため、均一な表面架橋が困難になり、加圧下吸収倍率が低いという問題を有している。

【0010】さらに、上記平均粒子径の制御では微粉末の問題をも引き起こす。すなわち、通液性や発塵性や作業性からも、また吸収性物品での物性からも、吸水性樹脂は一般的に $150\mu\text{m}$ 未満の粒子径を有する微粉末の含有量が少ない程好ましい。しかし、表面積を上げるために平均粒子径を細かく制御すると、結果的に、微粉末が多く副生してしまい、微粉の増加に伴う、吸水性樹脂の物性低下や微粉回収のコスト増を伴う。さらに、工業

的に粒子径を細かく制御することは、粒度の安定性から困難であり、結果的に、吸水性樹脂の加圧下吸収倍率や吸水速度などの物性のフレをもたらし問題があった。

【0011】つまり、吸水性樹脂の最も基本的な特性である、吸水速度と加圧下吸収倍率の 2 つは、吸水性樹脂の比表面積が大きくなるに連れて均一な表面架橋が困難になるため、相反する特性である。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の課題は、高吸水速度で且つ加圧下吸収倍率の高い吸水性樹脂が強く求められているにも拘らず、比表面積の大きな吸水性樹脂では、表面架橋剤の均一なコーティングが困難なため、その表面架橋が困難という現実、すなわち、吸水速度と加圧下吸収倍率が相反するという現状において、かかる課題を解決することである。従って、本発明の目的は、高吸水速度で高い加圧下の吸水剤を得ることである。

【0013】また、本発明は微粉の少なく、ドライ時の強度に優れ、また、高い加圧下吸収倍率や加圧下通液性を示す吸水剤を安定的に得ることを目的としている。すなわち、水性液体に対する親和性に著しく優れ、無加圧下および加圧下における吸水倍率が従来のものに比べて向上し、通液性および膨潤ゲル強度のアップした吸水剤を安定的に提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本願発明者等は、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、従来、表面架橋時に、造粒する技術 (WO91/17200, 特表平 6-216042 号) や、表面架橋前後で粒度を一定に保つ技術 (特開昭 58-42602 号の全ての実施例) は知られていたが、驚くべきことに、吸水性樹脂粒子に架橋剤を添加してその表面近傍を架橋する方法において、粒子の少なくとも一部を粉砕しながら表面架橋することによって、吸水速度と加圧下吸収倍率の両者を同時に満足することを見だし、本発明を完成するに至った。

【0015】また、表面架橋前の吸水性樹脂粉末の粒子径を大きい粗粒に制御し、さらに粒子の少なくとも一部を粉砕しながら表面近傍を架橋する事で、微粉も少なく、加圧下吸収倍率とドライ時の強度に優れた吸水剤が得られることを見出し、本発明を完成させた。すなわち、本発明の吸水性樹脂の表面架橋方法は、乾燥した吸水性樹脂粉末に架橋剤を添加してその表面近傍を架橋する方法において、重量平均粒子径が $200\sim 1000\mu\text{m}$ の前記粉末を粉砕しながら同時に表面架橋することを特徴とする。

【0016】請求項 2 に記載の発明に係る吸水性樹脂の表面架橋方法は、請求項 1 に記載の吸水性樹脂の表面架橋方法において、表面架橋時における吸水性樹脂粉末の粉砕によって、吸水性樹脂の重量平均粒子径が $1\sim 50\%$ 減少することを特徴とする。請求項 3 に記載の発明に

係る吸水性樹脂の表面架橋方法は、請求項1または2のいずれかに記載の吸水性樹脂の表面架橋方法において、表面架橋時における吸水性樹脂粉末の粉碎によって、吸水性樹脂中の $150\mu\text{m}$ 以下の微粒子の発生が10重量%以下であることを特徴とする。

【0017】請求項4に記載の発明に係る吸水性樹脂の表面架橋方法は、請求項1から3までのいずれかに記載の吸水性樹脂の表面架橋方法において、表面架橋時における吸水性樹脂粉末の粉碎によって、吸水性樹脂のBET比表面積が1.05～10倍に増加することを特徴とする。請求項5に記載の発明に係る吸水性樹脂の表面架橋方法は、請求項1から4までのいずれかに記載の吸水性樹脂の表面架橋方法において、表面架橋時における吸水性樹脂粉末の粉碎が、 $20\text{g}/\text{cm}^2$ の荷重下またはボールミル存在下で行われることを特徴とする。

【0018】請求項6に記載の発明に係る吸水性樹脂の表面架橋方法は、請求項5に記載の吸水性樹脂の表面架橋方法において、前記粉碎が粉碎指数1000以上で行われることを特徴とする。請求項7に記載の発明に係る吸水性樹脂の表面架橋方法は、請求項1から6までのい

ずれかに記載の吸水性樹脂の表面架橋方法において、表面架橋剤が多価アルコールを含むことを特徴とする。

【0019】請求項8に記載の発明に係る吸水性樹脂の表面架橋方法は、乾燥した吸水性樹脂粉末に架橋剤を添加して、必要により粉碎しながらその表面近傍を架橋する方法において、該粉末は重量平均粒子径 $300\sim600\mu\text{m}$ であり、生理食塩水に対する吸収倍率が $35(\text{g}/\text{g})$ 以下の低吸収能を示し、かつ、該粉末の25重量%以上が $600\sim1000\mu\text{m}$ の粗粒であることを特徴とする。

【0020】請求項9に記載の発明に係る乾燥吸水性樹脂粉末は、炭素数3～8の、複数の多価アルコールにて表面近傍が架橋されていることを特徴とする。上記の構成によれば、表面架橋剤混合前の吸水性樹脂は粒径が大きく微粉が少ないため、表面架橋剤の均一な混合が容易であるが、表面架橋時に粉碎するため、吸水速度も向上する。すなわち、本発明では表面架橋剤を均一に混合した後の吸水性樹脂粉末をさらに粉碎するため、高吸水速度で/高い加圧下吸収倍率の吸水性樹脂を安定的に与えることができる。

【0021】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の一形態について詳しく説明する。本発明における吸水性樹脂とは、無荷重下で自重の5倍以上の生理食塩水を吸水し膨潤する親水性架橋重合体を指し、その吸水倍率(吸水量)は、好ましくは10倍以上、さらに好ましくは20～200倍の範囲である。

【0022】本発明で用いられる吸水性樹脂は、未架橋の水溶性重合体の水溶液を後架橋して得られた吸水性樹脂であってもよいが、好ましくは、水溶液中で架橋と同

時に重合して得られた吸水性樹脂である。かかる架橋重合に用いられる単量体は、開環重合性単量体、酸基含有不飽和単量体、ノニオン性不飽和単量体、カチオン性不飽和単量体が用いられるが、本発明で好ましくは、酸基含有不飽和単量体(塩)、さらに好ましくは、アクリル酸(塩)が必須に単量体に用いられる。

【0023】また、本発明で重合に際して、アクリル酸(塩)以外の単量体のみで/または、アクリル酸(塩)と併用して重合することで、吸水性樹脂を得てもよい。本発明で用いられるアクリル酸(塩)以外の単量体としては、特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、メタクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、ソルビン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、無水マレイン酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルプロパンスルホン酸、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリロイルホスフェート等の酸基含有不飽和単量体およびその塩;アクリルアミド、メタアクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、N-アクリロイルピペリジン、N-アクリロイルピロリジン等のノニオン性の親水基含有不飽和単量体等の、1種または2種以上の不飽和単量体が挙げられる。これらアクリル酸(塩)以外の不飽和単量体のみで重合して吸水性樹脂としてもよいが、アクリル酸(塩)と併用する場合、全単量体中の50モル%以下、さらには30モル%以下の量で用いることが好ましい。

【0024】本発明で、酸基含有不飽和単量体(塩)/ないし酸基含有重合体を用いて吸水性樹脂を得る場合、吸水倍率・吸水速度などの吸水特性や安全性などの面などから、吸水性樹脂の酸基の中和率は、好ましくは30～100モル%、さらに好ましくは60モル%～90モル%、更により好ましくは65モル%～75モル%の範囲内に調整される。酸基の中和は、重合前に水溶液中で酸基含有単量体として行ってもよいし、該重合体の水溶液、つまり重合ゲルの後中和で行ってもよいし、両者を併用してもよい。また、カチオン性単量体を用いる場合にも、その単量体や重合体を中和してもよい。

【0025】本発明で、単量体ないし重合体の中和に用いられる中和剤としては、特に限定されるものではなく、従来公知の無機または有機の塩基または酸を使用することができる。酸基に対する中和剤の塩基としては、具体的には、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化アンモニウム、炭酸リチウ

7
ム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸アンモニウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸アンモニウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸アンモニウム、乳酸ナトリウム、乳酸カリウム、乳酸アンモニウム、プロピオン酸ナトリウム、プロピオン酸カリウム、プロピオン酸アンモニウム等など塩基が挙げられる。また、塩基性基に対する中和剤の酸としては、酢酸、プロピオン酸、塩酸、硫酸、燐酸などの酸が挙げられる。

【0026】本発明で吸水性樹脂を得る際には、未架橋の水溶性重合体を得た後水溶液中で架橋して吸水性樹脂としてもよいが、諸物性面から好ましくは、上記不飽和単量体の重合と同時に架橋が行われる。重合時に架橋する方法として、内部架橋剤を用いずに重合時に自己架橋させてもよいが、本発明で好ましくは、内部架橋剤存在下で重合が行われた吸水性樹脂が用いられる。

【0027】本発明で用いられる内部架橋剤は、前記不飽和単量体と共重合および／または反応する置換基を分子中に複数有して架橋構造を形成する化合物で特に制限なく用いられる。具体的には、N、N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、グリセリンアクリレートメタアクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート、トリアリルアミン、ポリ(メタ)アリロキシアルカン、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、ポリエチレンジアミン、グリシジル(メタ)アクリレート、テトラアリルオキシエタンなどのアセタール、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、ペンタエリスリトールジアリルエーテル、トリメチロールプロパントリアリルエーテル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、エチレングリコールジアリルエーテル、ジエチレングリコールジアリルエーテル、トリエチレングリコールジアリルエーテル、単糖類、二糖類、多糖類、セルロースなどの水酸基を分子内に2個以上有する化合物から誘導されるポリアリルエーテルなどのエーテル、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレートなどが挙げられ

るが、特に限定されるものではない。これら内部架橋剤のうち、本発明では、重合性不飽和基を分子中に複数有する内部架橋剤を用いることにより、得られる吸水性樹脂の吸収特性等をより一層向上させることができるので好ましい。

【0028】これら内部架橋剤は、重合時に、単独または併用で使用され、また、一括添加してもよいし、分割添加してもよい。また、その使用量は架橋剤の種類や目的の架橋密度にもよるが、前記単量体成分に対して0.005モル%~3モル%の範囲内が好ましく、0.01モル%~1.5モル%の範囲内がより好ましく、0.05~1モル%、さらには0.06~0.5モル%の範囲内が更に好ましい。かかる範囲から外れる場合、所望の吸収特性を備えた吸水性樹脂が得られない虞れがある。

【0029】上記単量体の重合方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、水溶液重合、逆相懸濁重合、バルク重合、沈澱重合等の公知の方法を採用することができる。このうち、重合反応の制御の容易さ、および、得られる吸水性樹脂の性能面から、単量体成分を水溶液にして重合させる方法、即ち、水溶液重合および逆相懸濁重合が好ましい。なお、かかる水溶液重合や逆相懸濁重合は、例えば、米国特許第4625001号、同第4769427号、同第4873299号、同第4093776号、同第436,7323号、同第4446261号、同第4683274号、同第4690996号、同第4721647号、同第4738867号、同第4748076号等に記載されている。

【0030】本発明で単量体を水溶液として重合する場合、その単量体濃度は、好ましくは5~70重量%、さらには好ましくは10重量%~50重量%、最も好ましくは15~40重量%の範囲である。濃度が高すぎたり、低すぎたりする場合、本発明の効果が表れにくい場合がある。また、反応温度や反応時間等の反応条件は、用いる単量体の組成等に応じて適宜設定すればよく、特に限定されるものではないが、通常、10℃~110℃、好ましくは15℃~90℃の温度範囲内で重合が行われる。なお、重合時に、澱粉、澱粉の誘導体、セルロース、セルロースの誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸(塩)、ポリアクリル酸(塩)架橋体等の親水性高分子；次亜リン酸(塩)等の連鎖移動剤や、後述の不活性気体や炭酸塩などの発泡剤等を添加してもよい。また、重合開始には、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、t-ブチルハイドロパーオキシド、過酸化水素、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩等のラジカル重合開始剤、或いは、紫外線や電子線等の活性エネルギー線等を用いることができる。また、酸化性ラジカル重合開始剤を用いる場合には、例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、硫酸第一鉄、L-アスコルビン酸等の還元剤を併用してレドックス重合を行ってもよい。こ

れら重合開始剤の使用量は、単量体に対して0.001モル%~2モル%の範囲内が好ましく、0.01モル%~0.5モル%の範囲内がより好ましく、また、重合開始剤は好ましくは水等の溶媒に溶解または分散させて添加される。

【0031】本発明では、上記して得られた含水ゲル状重合体は、表面架橋剤を添加する前に必須に乾燥され、さらに必要により粉碎/分級されることで吸水性樹脂粉末とされる。表面架橋剤の添加が粉末でない場合、例えば、含水ゲル（ヒドロゲル）の場合、本発明の架橋剤添加後や架橋剤反応時の粉碎を行なっている、加圧下吸収倍率や吸水速度に優れた本発明の目的とする吸水剤は得られない。

【0032】よって、表面架橋剤の添加前に必須に行なわれる乾燥について、乾燥温度は特に限定されるものではないが、例えば、100~250℃の範囲内、より好ましくは120~200℃の範囲内とすればよい。また、乾燥時間は、特に限定されるものではないが、10秒~5時間程度が好適である。なお、乾燥させる前に、含水ゲル状重合体を中和してもよく、また、さらに解砕して細分化してもよい。

【0033】用いられる乾燥方法としては、加熱乾燥、熱風乾燥、減圧乾燥、赤外線乾燥、マイクロ波乾燥、ドラムドライヤー乾燥、疎水性有機溶媒との共沸による脱水、高温の水蒸気を用いた高温乾燥等、種々の方法を採用することができ、特に限定されるものではない。本発明では上記して得られた吸水性樹脂粉末について、表面近傍を架橋する。

【0034】本発明において、表面架橋に用いられる吸水性樹脂粉末としては実質上限1000μm以下であり、その平均粒子径が200~1000μm、好ましくは300~600μm、さらに好ましくは400~500μmの粒子であり、特に150μm以下の微粉が少ない吸水性樹脂粉末、例えば、微粉量10重量%以下、さらには5重量%以下、より更には1重量%以下、特に実質ゼロであることが好ましい。微粉量が多いと造粒が起こりやすく、本発明でいう粉碎とならない上、物性も向上しにくい。微粉すなわち、本発明では、表面架橋前の微粉量を減らすことで均一な表面架橋を達成すると共に、表面架橋時に粉碎することで吸水速度を向上させることを特徴とする。

【0035】また、吸水性樹脂粉末の固形分は、表面架橋時の均一な粉碎を達成するため、好ましくは85重量%を超える、さらには90重量%を超える粒子、より更には95重量%を超える粒子が用いられる。含水率が高い場合、均一な/効率的な粉碎がなされない場合があり、また、表面架橋剤の混合性も低下する。特に粉末にかわり、欧州特許509708号/米国特許5633316号や米国特許5145906号などに開示された含水ゲルを用いても、具体的には、含水率15重量%以

上、15~90重量%、特に30~45重量%の含水ゲル状重合体に対して、本発明の方法を適用しても、本発明の効果は十分に達成されない。さらにその形状は乾燥後の粉碎工程で所定粒度に調整した不定形破砕状が好ましい。また、米国特許5385983号のように、予め粒子径を制御しないと、本発明の目的が達成されない。

【0036】さらに本発明の特徴として、安定的に表面架橋を行うため、特に加圧下吸液性を改善するため、該吸水性樹脂粉末の無荷重での吸収倍率は低いほど好ましく、生理食塩水に対する吸収倍率が50(g/g)以下、さらには35(g/g)以下の低吸収能であることが好ましい。従来、吸水性樹脂の吸水倍率が高いことが好ましいのは当然であるが、驚くべき事に、吸収倍率が低いほど、特に35g/g以下が好ましいことが見出された。本発明で吸収倍率が高い場合、安定的に目的物の吸水剤を得ることが困難であったり、表面架橋が不均一になったり、加圧下吸収倍率や加圧下通液性が低下することが見出され、よって、本発明では、35g/g以下の、更には33~27g/gの低吸収能が特に好適に用いられる。

【0037】吸水性樹脂粉末の含水率や粒子径は前記した通りであるが、さらにその粉末が(a)多孔質であるか、(b)一定粒度の粗い粉末、(c)造粒子、の何れかが好ましく用いられる。すなわち、本発明は、吸水性樹脂粉末に架橋剤を添加してその表面近傍を架橋する方法において、重量平均粒子径200~1000μmの粉末を粉碎しながら同時に表面架橋することを特徴とする吸水性樹脂の表面架橋方法であるが、効率的に表面架橋時の粉碎を行うには、(a)用いられる吸水性樹脂が多孔質であることが好ましい。かかる多孔質の吸水性樹脂は、後述する表面架橋時の特定以上の機械的な力や、粉碎機能を具備した特定装置によって、多孔質吸水性樹脂粉末の孔や罅を起点として、安定的且つ効率的に粉碎されるので好ましい。

【0038】本発明で、好ましく用いられる多孔質の吸水性樹脂は、上記した吸水性樹脂の重合、架橋ないし後述の乾燥工程の少なくとも一つの工程において、吸水性樹脂を発泡させて得られる。多孔質の吸水性樹脂は好ましくは重合時の発泡重合で得られる。以下、本発明で好ましく用いられる(a)多孔質の吸水性樹脂の製造方法について、さらに述べる。

【0039】本発明の好ましい多孔質の吸水性樹脂を得るための発泡方法として、本発明による水溶液重合は、好ましくは、欧州特許出願97306427.2に開示された単量体水溶液に気泡を分散させた状態で行なわれる。そして、そのときの気泡が分散した単量体水溶液の体積は、非分散状態の体積の1.02倍以上、好ましくは1.08倍以上、より好ましくは1.11倍以上、最も好ましくは1.2倍以上である。

【0040】従来から行なわれている攪拌下の重合反応

操作においても、多少の泡が混入することも有り得るが、発明者等の確認によれば、通常の操作で泡が混入してもそれによる体積変化は 1. 0 1 倍にも満たない。

1. 0 2 倍以上の体積変化は意識的に泡を混入させる操作を行なった結果であり、この操作によって得られる樹脂の性能向上が認められ、本発明に好適な多孔質の吸水性樹脂が得られる。なお、反応容器中の単量体水溶液の体積変化は、喫水線の高さだけの变化に表れるので、体積変化の割合は容易に確認できる。さらに、意識的な泡の混入操作の結果、該水溶液の透明性が低下し白色となるので、該水溶液中の泡の分散状態は目視によっても確認可能である。

【0 0 4 1】また、本発明で多孔質の吸水性樹脂を得るための好ましい発泡方法は、単量体水溶液に気泡を分散させるために、単量体水溶液と気体とを流体混合により両者を混合し、気泡の分散した単量体水溶液を得た後、前記気泡の分散した状態で前記単量体を重合せしめる製造方法である。本発明では、多孔質の吸水性樹脂を得る一つの方法として、前記単量体水溶液と気体とを流体混合する。単量体水溶液や気体は、例えば、ノズルから噴出したり吸引することにより流体状態となる。両者を流体状態で混合することにより、単量体水溶液中に気体を均一かつ安定に分散させることが出来る。そして、気体があらかじめ単量体水溶液中に分散した状態で該単量体を重合することにより、孔径のコントロールが容易となり、吸収速度の速い多孔質の吸水性樹脂を得ることができる。

【0 0 4 2】流体混合する方法としては、単量体水溶液と気体のどちらか一方の流体の流れの中に、他方の流体をノズルから噴射することにより両者を混合せしめる方法が挙げられる。具体的には、例えば、ノズルから噴出した単量体水溶液の流体に対し別のノズルから気体を並流に流し両者を混合する方法や、ノズルから噴出した気体の流体に対し別のノズルから単量体水溶液を並流に流し両者を混合する方法、が挙げられる。また、単量体水溶液の流体の中に気体を直接吹き込むこともできる。流体混合する場合、両者は並流、向流、あるいは垂直に噴射することができる。好ましくは、並流に噴射することである。並流に噴射することで気泡を均一に分散させることができる。向流に噴射すると飛沫が壁等に付着し、重合してしまう恐れがある。流体混合する装置としては、アスピレーターやエジェクター等が挙げられる。

【0 0 4 3】本発明で、多孔質の吸水性樹脂を得るため、重合反応は、界面活性剤の存在下に行なうことが好ましい。界面活性剤を用いることで気泡を安定に分散させることができる。また、界面活性剤の種類や量を適宜コントロールすることにより、得られる吸水性樹脂の孔径や吸水速度をコントロールすることができる。このような界面活性剤としては、例えばアニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両

性界面活性剤等がある。

【0 0 4 4】用いられるアニオン性界面活性剤としては、混合脂肪酸ナトリウム石鹸、半硬化牛脂脂肪酸ナトリウム石鹸、ステアリン酸ナトリウム石けん、オレイン酸カリウム石けん、ヒマシ油カリウム石けん等の脂肪酸塩；ラウリル硫酸ナトリウム、高級アルコール硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン等のアルキル硫酸エステル塩；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩；アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム等のアルキルナフタレンスルホン酸塩；ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム等のアルキルスルホコハク酸塩；アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム等のアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩；アルキル燐酸カリウム等のアルキル燐酸塩；ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸トリエタノールアミン、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム等のポリオキシエチレンアルキル（またはアルキルアリル）硫酸エステル塩；特殊反応型アニオン界面活性剤；特殊カルボン酸型界面活性剤； β -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩、特殊芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩等のナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物；特殊ポリカルボン酸型高分子界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキル燐酸エステル等がある。

【0 0 4 5】用いられるノニオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル；ポリオキシエチレン誘導体；ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリスステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタンジステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリスステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル；テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット等のポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル；グリセロールモノステアレート、グリセロールモノオレエート、自己乳化型グリセロールモノステアレート等のグリセリン脂肪酸エステル；ポリエチレングリコールモノ

ラウレート、ポリエチレングリコールモノステアレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ポリエチレングリコールモノオレート等のポリオキシエチレン脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンアルキルアミン；ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油；アルキルアルカノールアミド等がある。

【0046】用いられるカチオン性界面活性剤および両面界面活性剤としては、ココナットアミンアセテート、ステアリンアミンアセテート等のアルキルアミン塩；ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリントリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリンジメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライド等の第四級アンモニウム塩；ラウリルベタイン、ステアリンベタイン、ラウリルカルボキシメチルヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン等のアルキルベタイン；ラウリルジメチルアミノオキサライド等のアミノオキサライドがある。また、かかるカチオン性界面活性剤を用いることにより、得られる吸水性樹脂に抗菌性を付与することもできる。

【0047】さらに、用いられる界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤がある。フッ素系界面活性剤を用いることにより、単量体水溶液中に不活性ガスの気泡を長時間安定に分散させることができる。また気泡の量、孔径のコントロールも容易である。そして得られる吸水性樹脂は多孔質な発泡体となり、吸収速度の速いものとなる。また、抗菌性を付与することもできる。本発明において使用されるフッ素系界面活性剤としては、種々のものがあるが、例えば一般の界面活性剤の親油基の水素をフッ素に置き換えてパーフルオロアルキル基としたものであり、界面活性が格段に強くなっているものである。

【0048】本発明で使用される界面活性剤は上記界面活性剤に限定されるものではない。これらの界面活性剤は、使用される水溶性エチレン性不飽和単量体 100 重量部当たり 0.0001～10 重量部、好ましくは 0.0003～5 重量部である。すなわち、0.0001 重量部未満では、気体の分散が不十分となる場合がある。一方、10 重量部を越えると、その添加量に見合っただけの効果が出なくなることがあり、非経済的である。

【0049】従来から、水溶液重合において界面活性剤を用いることは公知であるが、このような公知技術では吸水速度が全く改善されない。この発明では、単量体を気泡の分散した状態で重合することが好ましい。単量体水溶液と流体混合する気体としては、窒素、アルゴン、ヘリウム、炭酸ガス等の不活性気体が挙げられる。酸素を含む気体を混合すれば、重合開始剤に亜硫酸水素ナトリウム等の亜硫酸塩を用いた際、酸素と亜硫酸塩の比率を適宜コントロールすることで種々の分子量の吸水性樹脂を得ることができる。また、重合開始剤に酸化剤を用いる場合、亜硫酸ガスを混合し重合を開始させることも

できる。

【0050】単量体水溶液の粘度は特に制限ないが、粘度を 10 cP 以上の調整することで、気泡をより安定に分散させることができる。好ましくは 10～10 万 cP、より好ましくは 20～3000 cP である。単量体水溶液の粘度を 10 cP 以上とすることで単量体水溶液中に気泡を長時間安定に分散させることができる。尚、粘度が 10 万 cP よりも高いと、単量体水溶液中の気泡が大きくなり高吸水速度の吸水性樹脂を得ることが困難となる可能性がある。

【0051】本発明で必要に応じて上記単量体水溶液には、増粘剤を添加してもよい。該増粘剤は親水性ポリマーであればよく、例えば、ポリアクリル酸(塩)、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキサライド、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等を用いることができる。増粘剤として、コロイダルシリカやポリアクリル酸(塩)架橋体等の吸水性樹脂を用いることもできる。増粘剤として利用されるこれらの親水性ポリマーは、平均分子量 1 万以上、好ましくは 10 万以上であることが好ましい。平均分子量が 1 万未満の場合には、増粘剤の添加量が多くなり、吸水性能が低下する恐れがあり好ましくない。また、増粘剤の添加量は、単量体水溶液の粘度が 10 cP 以上となるのであれば、特に制限されるものではないが、一般に上記単量体に対し 0.01～10 重量%、好ましくは 0.1～5 重量%の範囲である。該増粘剤の添加量が 0.01 重量%未満では粘度が 10 cP 以上に達しない場合があり、また、10 重量%を超える場合には、吸水性能が低下する恐れがある。

【0052】次いで、得られた気泡を含有する含水ゲルを必要により細断し、さらに乾燥し、得られる乾燥物を粉碎することにより吸水速度や溶解速度の速い吸水性樹脂が粉末状で得られる。上記方法で多孔質の吸水性樹脂は得られるが、その他の発泡重合で得てもよい。用いられる発泡剤としては、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素カルシウム、炭酸亜鉛、炭酸バリウム等の炭酸塩、アゾビスアミジノプロパン二塩酸塩のような水溶性アゾ重合開始剤、マロン酸等のジカルボン酸類、トリクロロエタン、トリフルオロエタン等の揮発性有機溶媒等がある。発泡剤を添加する場合、その使用量は水溶性不飽和単量体および水溶性架橋性単量体の合計量 100 重量部当たり、0～5 重量部の範囲、より好ましくは 0～1 重量部の範囲が適切である。

【0053】上記の発泡重合で得られた含水ゲル状重合体は、必要に応じて反応中あるいは反応終了後に、所定の方法によって約 0.1 mm～約 50 mm 程度の破片に

解砕する。ついで、より一層効率的に発泡させるために、該気泡含有含水ゲル状重合体を乾燥させる。なお、発泡剤による発泡を反応時ではなく、乾燥時に行わせることもできる。

【0054】本発明では、上記して得られた含水ゲル状重合体は、表面架橋剤を添加する前に必須に乾燥され、さらに必要により粉碎されることで吸水性樹脂粉末とされる。用いられる乾燥方法としては、前記の通りであり特に限定されるものではない。上記例示の乾燥方法のうち、熱風乾燥、およびマイクロ波乾燥がより好ましい。気泡含有含水ゲルにマイクロ波を照射すると、気泡が数倍数十倍に膨張するので、吸水速度がより一層向上された吸水性樹脂も得ることができる。

【0055】気泡含有含水ゲル状重合体をマイクロ波乾燥する場合には、解砕された該含水ゲルの厚みを、3mm以上とすることが好ましく、5mm以上とすることがより好ましく、10mm以上とすることがさらに好ましい。また、含水ゲルをマイクロ波乾燥する場合には、該含水ゲルを上記の厚みを有するシート状に形成することが特に好ましい。

【0056】上記の重合により、つまり、上記の製造方法により、本発明にかかる多孔質の吸水性樹脂が安価にかつ容易に得られる。上記の吸水性樹脂は、平均孔径が10～500 μm の範囲内、より好ましくは20～400 μm の範囲内、さらに好ましくは30～300 μm の範囲内、最も好ましくは40～200 μm の範囲内である。上記の平均孔径は、電子顕微鏡によって、乾燥した吸水性樹脂の断面の画像分析を行なうことにより求められる。つまり、画像分析を行なうことにより吸水性樹脂の孔径の分布を表すヒストグラムを作成し、該ヒストグラムから孔径の数平均を算出することにより、平均孔径が求められる。上記のごとく得られた吸水性樹脂、好ましくは多孔質の吸水性樹脂は、その嵩比重は従来より小さく、具体的には0.6～0.1g/cc、さらには0.5～0.2g/ccの範囲内である。また、そのBET比表面積は従来より大きいこと、すなわち0.025m²/g以上、さらに好ましくは0.03m²/g以上、さらにより好ましくは0.04m²/gである。かかる吸水性樹脂を用いて、表面架橋と同時に該粉末の粉碎を行えば、本発明の目的をより達成できる。

【0057】また、本発明では、上記(a)多孔質の吸水性樹脂粉末以外にも、(b)一定粒度の吸水性樹脂粉末を用いて表面近傍の架橋と同時に粉碎することもできる。上記多孔質の吸水性樹脂を用いない場合、例えば、かさ比重0.6台の吸水性樹脂粉末の場合、用いられる吸水性樹脂粉末の粒度としては、150 μm 以上が90重量%、さらには95重量%以上、よりさらには98重量%以上であり、且つ、さらに好ましくは600 μm 以上の粒子を20重量%以上、さらには25重量%以上、さらには25～50重量%含むことが

好ましい。その好ましい粒度としては上限が実質1000 μm が5重量%以下であり、300 μm 以上の粒子が70～99重量%であることが好ましい。この150 μm 、300 μm 、600 μm 以上粒子を特定粒度の粗い粒子の表面近傍の架橋を粉碎しながら行なう事で、微粉も少なく、吸水速度、加圧下吸収倍率や加圧下通液性、さらには耐衝撃性に優れた吸水剤が安定的に得られる。かかる粒度から外れる場合、本発明でいう粉碎が起こりにくくなる。

10 【0058】また、本発明では、さらに(a)多孔質粉末、ないし、(b)一定粒度の粗い粉末以外にも、(c)造粒粒子を用いてもよい。(b)ないし(c)で、好ましくは(b)および(c)で予め表面近傍の架橋する吸水性樹脂粉末中の微粉を減らしておいて、さらに表面架橋と同時に粉碎することで、架橋剤混同時の少ない微粉による均一な表面架橋と、表面架橋時の粉碎による高吸水速度、および、表面架橋後の得られた吸水剤のドライ時の耐衝撃性を高める。本発明は予め造粒しておくことで表面架橋前の微粉を低減させ、造粒粒子の一部を破壊することで、微粉が少なく、加圧下通液性にも優れ、高加圧下吸収倍率と高吸収速度を達成する。

20 【0059】本発明で造粒粒子を用いる場合、吸水性樹脂微粉末に対して水を用いて一定粒度に造粒することが好ましい。造粒は吸水性樹脂の重合時に行なってもよいし、乾燥時に行なってもよいし、乾燥後の粉末、好ましくは微粉末(例えば、150 μm 以下の粒子)に行なってもよい。物性面から好ましくは、微粉末のみを分級などで除去して別途造粒すればよい。

30 【0060】本発明で水性液を用いて造粒粒子を得る方法は特に限定されず、その際の方法としては、転動造粒法、圧縮型造粒法、攪拌型造粒法、押し出し造粒法、破碎型造粒法、流動層造粒法、噴霧乾燥造粒法等が挙げられる。その造粒強度から、水ないし水性液を用いてさらに乾燥した造粒粒子が好ましい。(c)造粒粒子は(a)(b)と同様、効率的に表面架橋時に造粒の少なくと一部が破壊させるので好ましい。微粉末の造粒に用いることができる水の量は吸水性樹脂100重量部に対して水2～300重量部、さらには30～250重量部、70～200重量部、100～200重量部を加えて必要により乾燥・粉碎して得られた造粒粉末を用いることが好ましい。水の量が上記範囲から外れると、加圧下吸収倍率や加圧下通液性が劣ったものになりやすい。

40 【0061】上記水性液を混合後、本発明では造粒に際して、造粒強度や加圧下吸水倍率をより向上させるために、造粒前に水性液は予め加熱され、好ましくは50℃～沸点の範囲に保たれ、また、より好ましくは造粒前の粉末も40℃以上、さらには50～100℃に加熱された後、混合される。また、造粒に際し、加熱された水性液と微粉末とは高速混合することがより好ましく、好ましくは3分以下、より好ましくは1分以下であり、1秒

から60秒が最も好ましい。混合時間が長い場合には、均一な混合が困難となり巨大な凝集物となる上、水可溶性成分の増加や加圧下吸水倍率の低下などがある。さらに得られた造粒物、特に含水ゲル状造粒物は必須に乾燥され、必要により粉碎・分級されることで吸水性樹脂粉末とされる。水性液混合後の乾燥温度や方法、さらには乾燥後の粉末の粒度や含水率については前記と同様である。

【0062】本発明で造粒物を用いる場合、上記造粒物のみを用いてもよいが、吸水性樹脂の一次粒子と造粒物との混合物を用いて粉碎しながら表面近傍の架橋を行なう場合、一次粒子と造粒粒子との重量比率は好ましくは50/50~99/1、より好ましくは60/40~98/2、更には70/30~95/5の範囲である。この範囲では、予め造粒で微粉を低減させた後、粉碎しながら表面架橋することで、加圧下吸収倍率や耐衝撃性に優れた吸水剤が得られる。

【0063】以上説明したように、本発明では吸水性樹脂粉末として、上記した(a)多孔質粉末、(b)一定粒度の粗い粉末、(c)造粒粉末が好ましく用いられるが、その他粉末も適宜用いることができる。以下、本発明の吸水性樹脂粉末に架橋剤を添加してその表面近傍を架橋する方法において、重量平均粒子径が200~1000μmの前記粉末を粉碎しながら同時に表面架橋することを特徴とする、吸水性樹脂の表面架橋方法について、さらに説明する。

【0064】従来、表面架橋時に複数の吸水性樹脂を結合させて、表面架橋と同時に粒子の造粒を行う技術(WO91/17200、特表平6-216042号)も知られている。また、表面架橋時に粒子の粒度を一定に保つ技術(特開昭58-42602号の全ての実施例)も知られている。さらに、発泡させた吸水性樹脂樹脂を表面架橋する技術(特表平8-509521号、特開平5-237378号、特開昭63-88410号、WO96/17884号)も知られている。また、別途、表面架橋された後の吸水性樹脂に対する機械的ストレスによる表面破壊が問題(欧州特許812873号)であることも知られている。

【0065】しかし、本発明では、吸水性樹脂に機械的ストレスを与えると樹脂に悪影響を与えるという従来の常識に反して、敢えて、粉碎されるまでの一定以上の機械的ストレスを吸水性樹脂粉末に与えて、吸水性樹脂粉末の粉碎と同時に表面架橋することで、吸水速度と加圧下吸収倍率の両者を同時に満足する吸水性樹脂が得られることを見出した。また、粉碎効率や物性面から、その際に粉碎すべき表面架橋前の吸水性樹脂粉末として、前記した(a)多孔質粉末、(b)一定粒度の粗い粒子、ないし(c)造粒粒子が好ましい。(a)多孔質の発泡体の粉碎による表面架橋では吸水速度と加圧下吸収倍率が満足した吸水剤が得られ、また、(b)粗い粒子

の粉碎による表面架橋では加圧下吸収倍率や加圧下通液性と耐衝撃性に優れた吸水剤が得られる。

【0066】本発明で用いられる表面架橋剤としては、具体的には、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、2,3,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、2-ブテン-1,4-ジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサジメタノール、1,2-シクロヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレン-オキシプロピレンブロック共重合体、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコール化合物；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリシドール等のエポキシ化合物；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンイミン、ポリアミドポリアミン等の多価アミン化合物；エピクロロヒドリン、エピブロムヒドリン、α-メチルエピクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物；上記多価アミン化合物と上記ハロエポキシ化合物との縮合物；2,4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の多価イソシアネート化合物；1,2-エチレンビスオキサゾリン等の多価オキサゾリン化合物；γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤；1,3-ジオキソラン-2-オン、4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、4,5-ジメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、4,4-ジメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、4-エチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、4-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、1,3-ジオキサン-2-オン、4-メチル-1,3-ジオキサン-2-オン、4,6-ジメチル-1,3-ジオキサン-2-オン、1,3-ジオキソパン-2-オン等のアルキレンカーボネート化合物；等が挙げられるが、特に限定されるものではない。

【0067】上記例示の表面架橋剤のうち、多価アルコール化合物、エポキシ化合物、多価アミン化合物、多価アミン化合物とハロエポキシ化合物との縮合物、およびアルキレンカーボネート化合物がより好ましい。さらに

10

20

30

40

50

は、従来造粒され易いことが知られていた多価アルコールを用いる場合、本発明の粉碎しながらの表面架橋は、表面架橋後の造粒時破壊に伴う物性の低下や粉塵の発生を抑える上で、本発明の方法が最も好ましいため、本発明では多価アルコールが最も好ましく表面架橋剤ないし有機溶媒として用いられ、さらには複数の多価アルコールが用いられることがより好ましい。

【0068】なお、多価アルコールを1種ないし複数用いる場合、吸水性樹脂粉末の表面近傍に加えられた多価アルコールが架橋剤として働くか、有機溶媒として働くかは、吸水性樹脂粉末の含水率、反応温度や反応時間などで適宜決定される。そして、複数の多価アルコールを用いた場合には、各多価アルコールにおいて吸水性樹脂に対する反応性ないし浸透が異なるため、おそらく一方がより溶媒的に、もう一方がより架橋剤的に働くために、より高物性の表面架橋が達成される。また、本発明で複数の多価アルコールを用いる場合、物性から、その炭素数はC2-15、さらにはC3-10、特にC3-8、さらに特にC3-5の範囲が好ましい。

【0069】これら表面架橋剤は、単独で用いてもよく、また、2種類以上を併用してもよい。2種類以上の表面架橋剤を併用する場合には、米国特許5422405号などに例示された溶解度パラメータ（SP値）が互いに異なる第1表面架橋剤および第2表面架橋剤を組み合わせることにより、吸水特性がさらに一層優れた吸水性樹脂を得ることができる。なお、上記の溶解度パラメータとは、化合物の極性を表すファクターとして一般に用いられる値である。

【0070】上記の第1表面架橋剤は、吸水性樹脂が有するカルボキシル基と反応可能な、溶解度パラメータが $12.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以上の化合物であり、例えばグリセリンやプロピレングリコール等が該当する。上記の第2表面架橋剤は、吸水性樹脂が有するカルボキシル基と反応可能な、溶解度パラメータが $12.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 未満の化合物であり、例えばエチレングリコールジグリシジルエーテルやブタンジオール等が該当する。

【0071】吸水性樹脂に対する表面架橋剤の使用量は、吸水性樹脂および表面架橋剤の組み合わせ等にもよるが、乾燥状態の吸水性樹脂100重量部に対して0.01~5重量部の範囲内、より好ましくは0.05~3重量部の範囲内とすればよい。上記の範囲内で表面架橋剤を用いることにより、尿や汗、経血等の体液（水性液体）に対する吸水特性をさらに一層向上させることができる。表面架橋剤の使用量が0.01重量部未満では、吸水性樹脂の表面近傍の架橋密度をほとんど高めることができない。また、表面架橋剤の使用量が5重量部より多い場合には、該表面架橋剤が過剰となり、不経済であるとともに、架橋密度を適正な値に制御することが困難となるおそれがある。

【0072】また、用いられる有機溶媒としては、具体的には、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、iso-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール等の低級アルコール類；アセトン等のケトン類；ジオキサン、一価アルコールのエチレンオキシド（EO）付加物、テトラヒドロフラン等のエーテル類；N、N-ジメチルホルムアミド、ε-カプロラクタム等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類等が挙げられる。これら有機溶媒は、単独で用いてもよく、また、2種類以上を併用してもよい。また、上記した多価アルコールは有機溶媒として用いてもよい。

【0073】上記吸水性樹脂ならびに表面架橋剤に対する親水性溶媒の使用量は、吸水性樹脂や表面架橋剤、親水性溶媒の組み合わせ等にもよるが、吸水性樹脂100重量部に対して200重量部以下、より好ましくは0.001~50重量部の範囲内、さらに好ましくは0.1~50重量部の範囲内、特に好ましくは0.5~20重量部の範囲内とすればよい。

【0074】本発明では、上記して吸水性樹脂粉末100重量部に対して、表面架橋剤0.01~5重量部の範囲内、より好ましくは0.05~3重量部／有機溶媒200重量部以下、より好ましくは0.001~50重量部の範囲内、さらに好ましくは0.1~50重量部の範囲内、特に好ましくは0.5~20重量部の範囲内／水0.1~30重量部、好ましくは0.5~10重量部の範囲で混合した吸水性樹脂混合物に対して、上記した粉碎と同時に表面架橋を行えば良い。

【0075】架橋剤を添加する方法としては、特に制限なく、吸水性樹脂を不活性溶媒に分散させて架橋剤を添加してもよいが、親水性溶媒にカルボキシル基と反応し得る後架橋剤を溶解もしくは分散させた後、該溶液もしくは分散液を粒子混合物に噴霧あるいは滴下して混合する方法である。本発明での表面架橋しながら同時に行われる粉碎は、別途粉碎工程を設けるのではなく、架橋剤混合時ないし加熱架橋反応時に、吸水性樹脂粉末に対して粉碎するまでの従来以上の十分な混合力ないし圧力を加えていればよい。なお、架橋剤混合後、加熱前の粉碎や分級は物性が向上しにくいので意図するところでない。

【0076】なお、本発明の粉碎とは、表面架橋前の吸水性樹脂粉末と表面架橋によって得られた吸水剤の重量平均粒子径の減少によって最も簡潔に好ましく定義できるが、その他、後述する微粉の発生増加や被表面積の増加でも定義される。従来の表面架橋では、表面架橋剤の影響が造粒が優先して起こり、これらの現象は見出されないが、本発明では造粒を超える粉碎を行うことを特徴とする。すなわち、粉碎された場合、重量平均粒子径は減少するという従来の表面処理（通常造粒されて粒子径がアップ）に見られない現象を示し、また、その他、微

粉量の増加や比表面積の増加でも本発明の粉碎を規定することができる。

【0077】吸水性樹脂と表面架橋剤とを混合する際に用いられる混合装置は、両者を均一かつ確実に混合するために、大きな混合力を備えていることが好ましい。上記の混合装置としては、例えば、円筒型混合機、二重壁円錐型混合機、高速攪拌型混合機、V字型混合機、リボン型混合機、スクリュウ型混合機、流動型炉ロータリーデスク型混合機、気流型混合機、双腕型ニーダー、内部混合機、粉碎型ニーダー、回転式混合機、スクリュウ型押出機等が好適である。

【0078】次いで、本発明では、該粉末を粉碎しながら同時に表面架橋される。本発明で表面架橋と同時に粉碎に用いられる装置としては、装置の構造、用いられる吸水性樹脂の機械的強度や装置の運転条件、さらに架橋剤組成にもよるが、各種の粉碎機や、粉碎機能を具備した混合機を挙げることができる。用いられる装置としては、例えば、円筒型混合機、二重壁円錐型混合機、V字型混合機、リボン型混合機、ミートチョッパー、スクリュウ型混合機、流動型炉ロータリーデスク型混合機、気流型混合機、双腕型ニーダー、内部混合機、粉碎型ニーダー、回転式混合機、スクリュウ型押出機等があり、これら混合機に適宜粉碎機能を具備し、ボールミルの併用、攪拌翼や内壁の形状、そのクリアランスに粉碎機能を持たすなどし、さらに、吸水性樹脂が粉碎が観測されるまでの条件で運転すればよい。

【0079】すなわち、本発明では、上記混合機を用いて吸水性樹脂粉末同士が十分攪拌され、表面架橋前後で比較して、造粒を超える粉碎が見られるようにする。また、上記の表面架橋時の粉碎は、室温以下では粉碎が困難な場合があり、従って、好ましくは外部加熱されながら行われる。上記の装置は、熱源として、ジャケット、熱風、赤外線、マイクロ波等を用いて外部から加熱することができることが好ましい。吸水性樹脂を表面架橋時に粉碎する際の処理温度や処理時間は、吸水性樹脂および表面架橋剤の組み合わせや、所望する架橋密度等に応じて適宜選択設ればよく、特に限定されるものではないが、例えば処理温度は、50～250℃、さらには100～200℃の範囲内が好適である。

【0080】本発明で好適に粉碎を行ない高物性を達成するためには、表面架橋時における該粉末の粉碎が、20 g/cm²の荷重下またはボールミル存在下で行われることが好ましい。すなわち、本発明で粉碎を行うためのボールミルとしては、耐熱性100℃以上、特に200℃以上、さらには300℃以上の材料が用いられ、具体的には、鉄球を存在させ吸水性樹脂の攪拌を行なえばよい。ボールミルの形状としては粉碎が可能ならば特に制限なく、また、その大きさは大きさは1～100 mm、さらには5～50 mmが用いられ、吸水性樹脂に対して1～1000重量%、さらには10～100重量%

が用いられる。

【0081】また、本発明で粉碎を行うための加圧としては、下部で20 g/cm²以上であることが好ましく、吸水性樹脂の上部に蓋をして荷重をかけてもよく、また、吸水性樹脂を縦方向に高く積み上げることで自重により下部を加圧してもよい。自重で加圧する場合、縦方向に50 cm以上、好ましくは100 cm以上積み上げれば、吸水性樹脂粉末の嵩比重（例えば0.6 g/cc）によって面圧力を調整することができる。

【0082】また、粉碎の際には適宜、前述の混合機ないし加熱処理機において加重をかけた上、吸水性樹脂同士を高速回転させることが好ましい。また、下記式によって定義される吸水性樹脂の粉碎指数が1000以上、好ましくは2000～100000、さらに好ましくは3000～50000で回転すればよい。

（粉碎指数）＝（吸水性樹脂粉末への面圧力A）×（回転数B）×（攪拌時間C）

A：混合機の下部で吸水性樹脂粉末にかかる圧力（g/cm²）であり、好ましくは5以上、さらに好ましくは20～500である。

【0083】B：混合機の秒当たりの回転数（rpm）であり、好ましくは2以上、さらに好ましくは8～2000である。

C：混合機中の吸水性樹脂粉末の滞留時間（minutes）であり、好ましくは10以上、さらに好ましくは15～100である。

本発明においては、表面架橋時の吸水性樹脂粉末の粉碎によって、粒子の少なくとも一部を粉碎するが、その際、該粉末の粉碎によって、150 μm以下の微粒子の発生が10重量%以下であることが好ましい。

【0084】従来、150 μm以下の微粒子が吸水性樹脂の表面架橋に好ましくないない事実は知られていたが、微粉を減らすと吸水速度が低下するという問題も有していた。それに対して、本発明では表面架橋前には150 μm以下の微粉を少なく、具体的には10重量%以下にして均一な表面架橋を行うと共に、表面架橋時に微粉を発生増加させることで、吸水速度の問題を解決した。微粉の発生量は、物性面から、好ましくは0.5～6重量%、さらには1～5重量%の範囲である。また、粉碎後に得られた吸水剤の微粉量も10重量%以下であることが好ましい。

【0085】微粉発生量が大きすぎる場合、加圧下吸収倍率が低下し、また、少なすぎる場合、吸水速度の低下が見られる。なお、表面架橋前の微粉を減らすために、好ましい手法は、表面架橋される吸水性樹脂粉末として、前記した（b）一定粒度の粗い粒子、（c）造粒粉末を用いることが好ましい。（b）の場合、粉碎に伴う微粉の発生量が少なく、また、（c）の場合、微粉の造粒が行なえる。

【0086】また、本発明では、上記の様に表面架橋時

における該粉末の粉碎によって、 $150\mu\text{m}$ 以下の微粒子の発生を10重量%以下に抑えるが、その際に、吸水性樹脂のBET比表面積が増加する。表面架橋による該粉末の粉碎によって、BET比表面積を1.05~10倍、さらには、1.05~2倍に増加させる。表面積の増加率が小さすぎる場合、吸水速度の向上に不利であり、また、増加が大きすぎる場合、加圧下吸収倍率に不利である。かかる表面積の増加は、粉碎されるまでの一定以上の機械的ストレスを与えることを必要とするが、表面架橋前の吸水性樹脂粉末が嵩比重0.6~0.1

(g/cc)の樹脂であり、また、表面架橋前の吸水性樹脂粉末が多孔質であることでより達成しやすい。なお、比表面積は表面架橋剤でコーティングされた吸水性樹脂粉末について、その反応前と反応後とでBET比表面積を比較すれば求めることができる。

【0087】また、さらに本発明の粉碎を最も簡便に定義する方法として、重量平均粒子径の減少がある。重量平均粒子径は、表面架橋前の吸水性樹脂粉末と表面架橋後の吸水性樹脂粉末について、篩分級を行なうことで比較できる。従来、吸水性樹脂の表面架橋では平均粒子径が増加することが知られていたが、本発明では逆に表面架橋によってその重量平均粒子径を減少させる。本発明における重量平均粒子径の減少は好ましくは1~50%、さらに好ましくは2~20%、さらにより好ましくは3~15%、最も好ましくは4~10%の幅である。重量平均粒子径の減少が大きすぎる場合、加圧下吸収倍率が向上しないし、小さすぎる場合、吸水速度や耐衝撃性が向上しない。さらには表面架橋時の粉碎によって得られた吸水剤の重量平均粒子径が $100\sim600\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $300\sim600\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $400\sim600\mu\text{m}$ の範囲となるように適宜調製すればよい。

【0088】本発明では、こうして表面架橋と同時に粉碎するが、予め粒度を制御しているため、特に分級は行わない。また、本発明の表面架橋方法では、好ましくは、吸水性樹脂粉末の粉碎と同時に造粒をも行うことが好ましい。造粒を行うには、表面架橋剤組成を適宜調整、例えば、水を所定量以上使用すると共に、全ての凝集粒子が破壊されない様に、表面架橋時の粉碎条件や粉碎装置を適宜調整すればよい。表面架橋時の粉碎を行なった後に造粒することで、さらに吸水速度の向上や粒度分布の最適化をも行える。

【0089】本発明における水の使用量は、加圧下吸収倍率の点から、さらに、吸水性樹脂粉末の粉碎効率および造粒効率の点から、吸水性樹脂粉末100重量部に対して0.1~30重量部、好ましくは0.5~10重量部の範囲である。水の量が多すぎる場合、粉碎が困難であり、少なすぎる場合は造粒が困難である。また、効率的な造粒のため、本発明では表面架橋剤として多価アルコールを必須に用いることが好ましい。

【0090】なお、本発明では、吸水性樹脂粉末を粉碎しながら同時に表面架橋することを特徴とし、さらに好ましくは同時に造粒をも行うが、これら粉碎や造粒は、表面架橋前後での粒度分布の変化、比表面積の変化、吸水性樹脂の電子顕微鏡写真(30~50倍程度の拡大)で確認できる。また、造粒は電子顕微鏡写真以外にも、造粒のバイダーである表面架橋剤およびその溶液を用いずに、ブランクとして吸水性樹脂粉末を混合機で粉碎して、その粒度を比較すれば造粒率が求められる。粒度分布から求められる造粒率は好ましくは1%以上、1~10重量%である。

【0091】上記して得られた本発明の吸水性樹脂に、さらに、必要に応じて、消臭剤、香料、各種の無機粉末、発泡剤、顔料、染料、親水性短繊維、可塑剤、粘着剤、界面活性剤、肥料、酸化剤、還元剤、水、塩類等を添加し、これにより、吸水性樹脂に種々の機能を付与してもよい。

【0092】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例により更に詳しく説明するが、本発明の範囲がこれらの例により限定されるものではない。なお、吸水性樹脂の諸物性は、以下の方法により測定した。

(1) 無荷重下での吸水性樹脂の吸水量

吸水性樹脂0.2gをティーバッグ式袋(6cm×6cm)に均一に入れ、開口部をヒートシールした後、0.9重量%塩化ナトリウム水溶液(生理食塩水)中に浸漬した。60分後にティーバック式袋を引き上げ、遠心分離機を用いて250Gで3分間水切りを行った後、該袋の重量 W_1 (g)を測定した。また、同様の操作を吸水性樹脂を用いないで行い、その時の重量 W_0 (g)を測定した。そして、これら重量 W_1 、 W_0 から、次式aに従って無荷重下での吸水量(g/g)を算出した。

【0093】式a: 吸水量(g/g) = $(W_1 - W_0) / \text{吸水性樹脂の重量(g)}$

(2) 吸水性樹脂の吸水速度

内径50mm、高さ70mmの有底円筒状のポリプロピレン製カップに、吸水性樹脂1.0gを入れた。次に該カップに生理食塩水28gを注いだ。そして、生理食塩水を注いだ時点から、該生理食塩水が吸水性樹脂に全て吸収されて見えなくなる状態までの時間を測定した。該測定を3回繰り返し、これらの平均値を吸水速度(秒)とした。

【0094】(3) 吸水性樹脂の固形分(含水量)

吸水性樹脂を1.000gについて、アルミカップ(内径53mm*高さ23mm)に入れ、180℃の無風オーブンで3時間乾燥し、その乾燥減量より吸水性樹脂の含水量/固形分量(重量%)を実測し算出した。

(4) 吸水性樹脂の平均粒子径および粒度分布

平均粒子径はJIS標準篩(850 μm 、600 μm 、300 μm 、150 μm 、106 μm)を用いて吸水性

樹脂を篩分級した後、残留百分率Rを対数確率紙にプロットし、 $R = 50$ 重量%に相当する粒径を平均粒子径とした。なお、重量平均粒子径を求める場合、4つ以上の篩を用いることが好ましく、必要により、 $710\mu\text{m}$ 、 $500\mu\text{m}$ 、 $425\mu\text{m}$ 、 $355\mu\text{m}$ 、 $200\mu\text{m}$ 、 $75\mu\text{m}$ などの篩を用いればよい。

【0095】(5) 吸水性樹脂の比表面積

吸水性樹脂の比表面積は、「B. E. T. 一点法 (Brunauer-Emmett-Teller吸着法)」により求めた。測定装置は「検体全自動比表面積測定装置4-ソープUC」(湯浅アイオニクス株式会社製)を使用した。まず、吸水性樹脂(予めJIS標準篩により分取し、このものを試料とした)を内容量約 13cm^3 のマイクロセル(TYPE:QS-400)一杯に入れ、窒素ガス気流下に試料入りマイクロセルを 150°C に加熱し試料の脱気および脱水を充分に行った。次いで、ヘリウムガスと 0.1% のクリプトンガスからなる混合ガス気流下に、試料入りマイクロセルを -200°C に冷却し、混合ガスを試料に平衡になるまで吸着せしめた。その後、試料入りマイクロセルの温度を室温まで戻し、混合ガスの試料からの脱離を行い、クリプトン混合ガスの脱離量より吸水性樹脂の比表面積を求めた。なお、試料入りマイクロセルの吸着-脱離工程は3回行い、その平均量より吸水性樹脂の比表面積 (m^2/g) を求めた。

【0096】(6) 吸水性樹脂の加圧下吸収倍率

まず、加圧下吸収倍率の測定に用いる測定装置について、図1を参照しながら、以下に簡単に説明する。図1に示すように、測定装置は、天秤1と、この天秤1上に載置された所定容量の容器2と、外気吸入パイプ3と、導管4と、ガラスフィルタ6と、このガラスフィルタ6上に載置された測定部5とからなっている。上記の容器2は、その頂部に開口部2aを、その側面部に開口部2bをそれぞれ有しており、開口部2aに外気吸入パイプ3が嵌入される一方、開口部2bに導管4が取り付けられている。また、容器2には、所定量の生理食塩水11が入っている。外気吸入パイプ3の下端部は、 0.9 重量%生理食塩水11中に没している。上記のガラスフィルタ6は直径 70mm に形成されている。そして、容器2およびガラスフィルタ6は、導管4によって互いに連通している。また、ガラスフィルタ6の上部は、外気吸入パイプ3の下端に対して、ごく僅かに高い位置になるようにして固定されている。

【0097】上記の測定部5は、濾紙7と、支持円筒8と、この支持円筒8の底部に貼着された金網9と、重り10とを有している。そして、測定部5は、ガラスフィルタ6上に、濾紙7、支持円筒8(つまり、金網9)がこの順に載置されると共に、支持円筒8内部、即ち、金網9上に重り10が載置されてなっている。支持円筒8は、内径 60mm 形成されている。金網9は、ステンレスからなり、JIS400メッシュ(目の大きさ 38μ

m)に形成されている。そして、金網9上に所定量の吸水性樹脂が均一に撒布されるようになっている。重り10は、金網9、即ち、吸水性樹脂に対して $50\text{g}/\text{cm}^2$ の荷重を均一に加えることができるように、その重量が調整されている。

【0098】上記構成の測定装置を用いて加圧下の吸水倍率を測定した。測定方法について以下に説明する。まず、容器2に所定量の生理食塩水11を入れる、容器2に外気吸入パイプ3を嵌入する、等の所定の準備動作を行った。次に、ガラスフィルタ6上に濾紙7を載置した。一方、これら載置動作に並行して、支持円筒内部、即ち、金網9上に吸水性樹脂 0.9g を均一に撒布、この吸水性樹脂上に重り10を載置した。次いで、濾紙7上に、金網9、つまり、吸水性樹脂および重り10を載置した上記支持円筒8を載置した。そして、濾紙7上に支持円筒8を載置した時点から、60分間にわたって吸水性樹脂が吸収した生理食塩水11の重量 $W2(\text{g})$ を、天秤1を用いて測定した。そして、上記の重量 $W2$ から、次式bに従って、吸収開始から60分後の加圧下の吸水倍率(g/g)を算出し、加圧下($50\text{g}/\text{cm}^2$)の吸水倍率(g/g)の吸水倍率(g/g)とした。

【0099】式b：加圧下の吸水倍率(g/g) = 重量 $W2(\text{g})$ / 吸水性樹脂の重量(g)

(7) 吸水性樹脂の水可溶分量

吸水性樹脂 0.5g を 1000ml の脱イオン水中に分散させ、16時間攪拌した後、膨潤ゲルを濾紙で濾過した。そして、得られた濾液中の水溶性高分子、すなわち、吸水性樹脂から溶出した水可溶分(重量%，対吸水性樹脂)をコロイド滴定により滴定して求めた。

【0100】(8) 吸水性樹脂の嵩比重

見掛密度測定器(JIS K3362 6.2に準ずる)を安定な台に水平に置き、吸水性樹脂 100.0g を見掛密度測定器の上部ロートに入れ、重量(g)が既知の内容積 100cc アクリル樹脂製カップ(JIS K3362 6.2に準ずる)に自由落下させる。落下させた吸水性樹脂の内、カップから盛り上がった部分はガラス棒で静かにすり落とした後、カップの重量(g)を 0.01g 単位で測定することで、 100cc あたりの吸水性樹脂の重量(g)を求め、これをカップの容量(100cc)で除することで嵩比重(g/cc)とした。

(製造例1) アクリル酸 30.5g 、 37 重量%アクリル酸ナトリウム水溶液 322.95g 、内部架橋剤としてのポリエチレングリコール($n=8$)ジアクリレート 12.4g 、界面ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート(商品名：レオドールTW-S120、花王株式会社製) 0.15g 、純水 1331.1g 及び 10 重量%過硫酸ナトリウム水溶液 20.3g を混合し単量体水溶液を調製した。この単量体水溶液と窒素とを株式会

社愛工舎製ホイップオートZを用いて流体混合し、単量体水溶液中に窒素ガスの気泡を分散せしめ、気泡の分散した状態で単量体水溶液の調整を行った。具体的には、図2に示すアスピレーター12'を用い、図3に示すように、アスピレーター12'を用いてこの単量体水溶液10を毎分1kgでノズル側から供給し、側管より窒素ガス11を毎分2Lで供給して両者を流体混合し、さらに凹凸(突起)9'を有する混合域8'を通過させ重合槽16'に導いた。混合域8'を通過した単量体水溶液10'は窒素の気泡が分散し体積が1.5倍に増加していた。この気泡含有単量体水溶液13に2重量%亜硫酸水溶液101.6gを加え、直ちに重合を開始せしめた。引き続き、気泡が分散した状態で温度25~95℃で1時間静置重合を行った。重合後、多量に気泡を含むスポンジ状含水ゲル状重合体を10~30mmの角状に裁断し、ついで160℃の熱風乾燥機中2時間乾燥した。乾燥物を粉碎機で粉碎し、開口が850μmの篩通過物を分取して、平均粒子径310μmの多孔質の吸水性樹脂粉末(1)を得た。発泡重合で得られた吸水性樹脂粉末(1)の吸水量は41.8(g/g)、水可溶性量は8重量%、固形分は95.4重量%、嵩比重は0.4g/ccであった。

【0101】(製造例2) 75モル%が中和された濃度33重量%の部分中和アクリル酸ナトリウム水溶液6000gに、内部架橋剤としてのポリエチレングリコール(n=8)ジアクリレート0.03モル%(対単量体)を溶解させた単量体水溶液を調製した後、単量体水溶液中に窒素を吹き込み、溶液中の溶存酸素を除去した。次いで、内容積10リッターの双腕型ニーダーに単量体水溶液を注ぎ、窒素気流下で攪拌下しながら、過硫酸ナトリウム0.14g/モル(対単量体)およびL-アスコルビン酸0.005g/モル(対単量体)を水溶液として添加して、生成した重合ゲルを粉碎しながら攪拌重合を行った。1時間後、ニーダーにより約1mmの未発泡の含水ゲル状重合体を取り出し、次いで160℃の熱風乾燥機中1時間乾燥した。乾燥物を粉碎機で粉碎し、開口が850μmの篩通過物を分取して平均粒子径400μmの吸水性樹脂粉末(2)を得た。吸水性樹脂粉末(2)は未発泡・非多孔質であり、その吸水量は50.0(g/g)、水可溶性は20.0重量%、固形分は94重量%、嵩比重は0.66g/ccであった。

【0102】(実施例1) 製造例1で得られた吸水性樹脂粉末(1)をJIS標準篩850~600μmで分級した後、分級物100重量部に対して、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.09重量部/プロピレングリコール3重量部/水9重量部/イソプロピルアルコール6重量部からなる架橋剤溶液18.09重量部を混合した。こうして得られた混合物のBET比表面積は0.0275m²/gであった。次いで、攪拌翼の形状(角型)とクリアランス(約0.1~10mm)によ

て粉碎機能を備えたモルタル型混合器に該混合物を添加し、粉碎助材としてのパチンコ玉(ボールミル)とともに、粉碎効能な高速攪拌(自転運動285rpm/惑星運動125rpm)しながら、210℃で35分間加熱処理を行った。

【0103】こうして得られた吸水剤(1)は、表面架橋時の粉碎によって、比表面積が0.0302m²/g(表面架橋前の1.10倍)に増加し、且つ150μm以下の微粉が1重量%発生増加し、また、吸水剤(1)の電子顕微鏡写真では粉末の造粒及び粉碎が確認された。吸水剤(1)の吸水倍率は34.0(g/g)、加圧下吸収倍率は16.3(g/g)、吸水速度は44秒であった。また、重量平均粒子径は700μmが660μmに減少していた。

【0104】(実施例2) 実施例1において、粉碎機能を備えたモルタル型混合器中での高速攪拌時間を50分間に延長した。こうして得られた吸水剤(2)は表面架橋時の粉碎によって、比表面積が0.0334m²/g(表面架橋前の1.21倍)にさらに増加し、且つ150μm以下の微粉が2重量%発生増加し、また、吸水剤(2)の電子顕微鏡写真では粉末の造粒及び粉碎が確認された。吸水剤(2)の吸水倍率は32.1(g/g)、加圧下吸収倍率は19.3(g/g)、吸水速度は42秒で、吸水剤(1)より更に向上していた。また、重量平均粒子径は640μmに減少していた。

【0105】(実施例3) 製造例1で得られた吸水性樹脂粉末(1)をJIS標準篩600~300μmで分級した後、分級物100重量部に対して、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.09重量部/プロピレングリコール3重量部/水9重量部/イソプロピルアルコール6重量部からなる架橋剤溶液18.09重量部を混合した。こうして得られた混合物のBET比表面積は0.0372m²/gであった。次いで、攪拌翼の形状(角型)とクリアランス(約0.1~10mm)によって粉碎機能を備えたモルタル型混合器に該混合物を添加し、粉碎助材としてのパチンコ玉(ボールミル)とともに、粉碎効能な高速攪拌(自転運動285rpm/惑星運動125rpm)しながら、210℃で45分間加熱処理を行った。こうして得られた吸水剤(3)は、表面架橋時の粉碎によって、0.0391m²/g(表面架橋前の1.05倍)に増加しており、且つ150μm以下の微粉が1重量%発生増加し、また、吸水剤(3)の電子顕微鏡写真では粉末の造粒及び粉碎が確認された。吸水剤(3)の吸水倍率は28.5(g/g)、加圧下吸収倍率は22.9(g/g)、吸水速度は35秒であった。また、重量平均粒子径は450μmが410μmに減少していた。

【0106】(比較例1) 実施例3において、架橋剤水溶液18.09重量部を混合した混合物を加熱処理を粉碎機能を備えたモルタル型混合器に代えて、静置オーブ

10

20

30

40

50

ン中の210℃で50分間加熱処理を行った。こうして得られた比較吸水剤(1)の比表面積は、表面架橋時の粉碎がなく且つ造粒されているため、 $0.0359\text{ m}^2/\text{g}$ (表面架橋前の0.97倍)に減少しており、且つ $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微粉も見られなかった。重量平均粒子径は $500\text{ }\mu\text{m}$ に増加し、比較吸水剤(1)の吸水倍率は $28.9(\text{g}/\text{g})$ 、加圧下吸収倍率は $20.7(\text{g}/\text{g})$ 、吸水速度は41秒であり、吸水剤(3)より大きく劣っていた。

【0107】(比較例2)製造例2で得られた吸水性樹脂粉末(2)をJIS標準篩 $500\sim 300\text{ }\mu\text{m}$ で分級した後、分級物100重量部に対して、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.03重量部/プロピレングリコール1重量部/水3重量部/イソプロピルアルコール2重量部からなる架橋剤水溶液6.03重量部を混合した。こうして得られた混合物のBET比表面積は $0.0174\text{ m}^2/\text{g}$ であった。次いで、通常のもルタル型混合器に該混合物を添加し、低速攪拌しながら、210℃で45分間加熱処理を行った。こうして得られた比較吸水剤(2)は、表面架橋時の粉碎がなく且つ造粒されているため、重量平均粒子径は $450\text{ }\mu\text{m}$ に増加し、 $0.0155\text{ m}^2/\text{g}$ (表面架橋前の0.89倍)に減少しており、且つ $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微粉も見られなかった。比較吸水剤(2)の吸水倍率は $39.3(\text{g}/\text{g})$ 、加圧下吸収倍率は $19.3(\text{g}/\text{g})$ 、吸水速度は165秒であった。

【0108】(製造例3)71.3モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウム塩の水溶液5500g(単量体濃度39重量%)に内部架橋剤としてポリエチレングリコールジアクリレート(0.085モル%溶解させ窒素ガスで30分脱気後、内容量10Lでシグマ型羽根を2本有するジャケット付きステンレス製双腕型ニーダーに蓋を付けた反応器に該水溶液を供給し、20℃の温度に保ちながら反応系の窒素置換を続けた。次いで羽根を回転させながら過硫酸ナトリウム3.5gとL-アスコルビン酸0.008gをそれぞれ10重量%水溶液として添加したところ1分後に重合が開始し、20分後に反応系はピーク温度に達した。その際生成した含水ゲル重合体は約5mmのサイズに細分化されていた。その後更に攪拌を続け重合を開始して60分後に含水ゲル重合体を取り出した。

【0109】得られた含水ゲル重合体の細粒化物を目開き $300\text{ }\mu\text{m}$ (50メッシュ)の金網上に広げ、170℃で70分間熱風乾燥した。乾燥物を卓上両用型粉碎机FDS型(株式会社みやこ物産製)で粉碎し、更に $850\text{ }\mu\text{m}$ メッシュで分級して、固形分96重量%の不定形破碎状の架橋ポリアクリル酸塩粒子(B)を得た。次いで、この破碎状架橋ポリアクリル酸塩粒子(B)を目開き $850\text{ }\mu\text{m}$ および $150\text{ }\mu\text{m}$ のふるいを用いて分級し、実質 $850\sim 150\text{ }\mu\text{m}$ の粉末(B1)および15

$0\text{ }\mu\text{m}$ 未満の微粉末(B2)を得た。

【0110】(製造例4)製造例3で得られた粒子径 $150\text{ }\mu\text{m}$ 未満の架橋ポリアクリル酸塩微粒子(B2)200gを西日本試験機製作所製5Lモルタルミキサー(5L容器は70℃のバスで保温)に入れ、該モルタルミキサーの攪拌羽根を60Hz/100Vで高速回転(自転運動 285 rpm /惑星運動 125 rpm)させながら、90℃に加熱した温水300gをロートより一気に注入した。架橋ポリアクリル酸塩微粒子(B2)と水とは10秒以内に混合され3分間モルタルミキサー中で高速攪拌した。

【0111】得られた含水ゲル状造粒物(粒子径約 $1\sim 3\text{ mm}$)を取り出し、目開き $300\text{ }\mu\text{m}$ の金網上に載せ、熱風乾燥機において含水率が5重量%未満になるまで乾燥させた。次いで、この乾燥造粒物を参考例1の卓上両用型粉碎机で粉碎し、実質 $850\text{ }\mu\text{m}$ 未満、 $150\text{ }\mu\text{m}$ 以上に分級する事で吸水倍率 30 g/g の架橋ポリアクリル酸塩微粒子の造粒粒子(E)を得た。

【0112】次いで、架橋ポリアクリル酸塩微粒子の造粒粒子(E)を8重量%、参考例6で得られた実質 $850\sim 150\text{ }\mu\text{m}$ の1次粒子(B1)を92重量%、の比率で均一になるまで混合し、固形分96重量%の粒子混合物(F)を得た。得られた粒子混合物(F)の粒度分布は、 $850\sim 600\text{ }\mu\text{m}$ が32.1重量%、 $600\sim 300\text{ }\mu\text{m}$ が50.4重量%、 $300\sim 150\text{ }\mu\text{m}$ が15.3重量%、 $150\text{ }\mu\text{m}$ 通過物が2.2重量%であり、重量平均粒子径は $485\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0113】(実施例4)製造例4で得られた1次粒子との造粒粒子との粒子混合物(F)500gに対して、1.4-ブタンジオール/プロピレングリコール/水/イソプロパノール=0.32/0.50/2.73/0.45(重量%/対吸水性樹脂粉末)からなる架橋剤を混合し、粉碎機能を有する混合機中で、粉碎助材としてのパチンコ玉(28個/合計153g)と共に、オイル温度210℃のバス中で30分、加熱攪拌することで吸水剤(4)を得た。吸水剤(4)の吸水倍率は 28 g/g 、加圧下吸水倍率は 25 g/g であった。

【0114】得られた吸水剤(4)の粒度分布は、 $850\sim 600\text{ }\mu\text{m}$ が26.7重量%、 $600\sim 300\text{ }\mu\text{m}$ が53.9重量%、 $300\sim 150\text{ }\mu\text{m}$ が16.5重量%、 $150\text{ }\mu\text{m}$ 通過物が2.9重量%(0.7重量%増加)であり、重量平均粒子径は $450\text{ }\mu\text{m}$ であった。

(実施例5)実施例4において、架橋剤を1.4-ブタンジオール0.82のみに変更して、同様の架橋剤水溶液を添加して同様に架橋反応を行うことで、吸水剤(5)を得た。得られた吸水剤(5)の物性や粒度は、

ほぼ実施例4と同程度(吸水倍率は 28 g/g 、加圧下吸水倍率は 25 g/g 、平均粒子径 $450\text{ }\mu\text{m}$)であったが、1.4-ブタンジオール単独では、加圧下通液性(例えば、 24.5 g ないし $50\text{ g}/\text{cm}^2$)が約20

10

20

30

40

50

%低下していた。なお、加圧下通液性の測定法の一例は欧州特許 7 4 4 4 3 5 号にも例示されている。

【0115】（実施例 6）実施例 4 において、架橋剤を混合後の吸水性樹脂を高さ約 50 cm に積層することで下部の吸水性樹脂に約 30 g/cm^2 の荷重をかけた。次いで、 180°C で加熱しながら、全体を 15 rpm で 40 分攪拌することで、粉碎指数 18000 にて粉碎と同時に表面架橋を行った。得られた吸水剤（6）の物性や粒度は、ほぼ実施例 4 と同程度（吸水倍率は 28 g/g 、加圧下吸水倍率は 25 g/g 、平均粒子径 $450 \mu\text{m}$ ）であった。また、加圧下通液性も実施例 4 と同じであった。

【0116】（実施例 7）製造例 1 で得られた吸水性樹脂粉末（1）について、さらに分級および調合することで、 $850 \sim 600 \mu\text{m}$ が 29.6 重量%、 $600 \sim 300 \mu\text{m}$ が 51.7 重量%、 $300 \sim 150 \mu\text{m}$ が 18.7 重量%の重量平均粒子径 $470 \mu\text{m}$ の吸水性樹脂粉末（1'）を得た。得られた吸水性樹脂粉末（1'）100 重量部に対して、1.4-ブタンジオール/プロピレングリコール/水/イソプロパノール = 0.96/1.50/8.19/1.35（重量%/対吸水性樹脂粉末）からなる架橋剤を混合し、粉碎機能を有する混合機中で、粉碎助材としてのパチンコ玉（28 個/合計 153 g）と共に、オイル温度 210°C のバス中で 50 分、加熱攪拌することで吸水剤（7）を得た。吸水剤（7）の吸水倍率は 30 g/g 、加圧下吸水倍率は 23 g/g 、吸水速度は 25 秒であった。

【0117】また、その粒度分布は、 $850 \sim 600 \mu\text{m}$ が 18.6 重量%、 $600 \sim 300 \mu\text{m}$ が 50.4 重量%、 $300 \sim 150 \mu\text{m}$ が 23.6 重量%、 $150 \mu\text{m}$ 通過物が 7.4 重量%であり、重量平均粒子径は $400 \mu\text{m}$ であった。

【0118】

【発明の効果】本発明によれば、表面架橋剤混合前の吸水性樹脂は粒径が大きく微粉が少ないため、表面架橋剤の均一な混合が容易であるが、表面架橋時に粉碎するため、吸水速度も向上する。すなわち、本発明では表面架

* 橋剤を均一に混合した後の吸水性樹脂粉末をさらに粉碎するため、高吸水速度で高い加圧下の吸水性樹脂を与えることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明において使用した、加圧下吸収倍率の測定装置である。

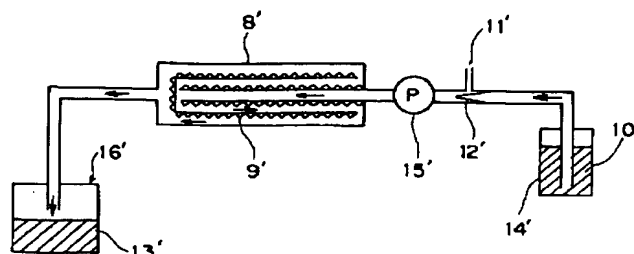
【図 2】製造例 1 で用いた、アスピレーターの断面図である。

【図 3】製造例 1 で用いた、隙間に凹凸を有する混合域の断面図である。

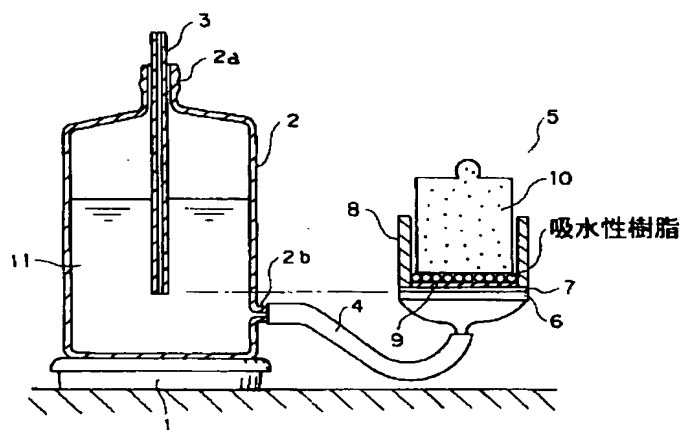
【符号の説明】

- 1 天秤
- 2 容器
- 3 外気吸入パイプ
- 4 導管
- 5 測定部
- 6 ガラスフィルタ
- 7 濾紙
- 8 支持円筒
- 9 金網
- 10 重り
- 11 生理食塩水
- 2a 開口部
- 2b 開口部
- 1' ノズルより噴出する流体の入口
- 2' もう一つの流体の入口
- 3' ノズル
- 8' 混合域
- 9' 凹凸
- 10' 単量体水溶液
- 11' 気体
- 12' アスピレーター
- 13' 気泡含有単量体水溶液
- 14' 単量体調製槽
- 15' ポンプ
- 16' 重合槽

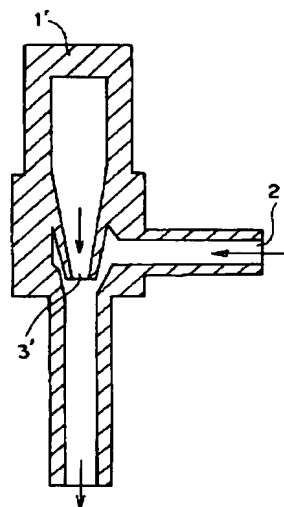
【図 3】



【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 原田 信幸
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 株式会社日本触媒内

(72)発明者 樋富 一尚
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 株式会社日本触媒内